



Simulación de Sistemas

Clase Teórica 4:
Simulaciones dirigidas por el paso temporal.



Dinámica Molecular

Definición: Simulación Dirigida por el Paso Temporal

- N partículas interactúan mediante fuerzas que en general dependen de la distancia entre partículas.
- Integración numérica de las ecuaciones de movimiento. El tiempo avanza en cantidades discretas Δt (el paso temporal !).
- Las interacciones pueden ser de largo o corto alcance. En cualquier caso los “choques” no son instantáneos sino que tienen una duración de varios pasos temporales.



Dinámica Molecular

Definición: Simulación Dirigida por el Paso Temporal

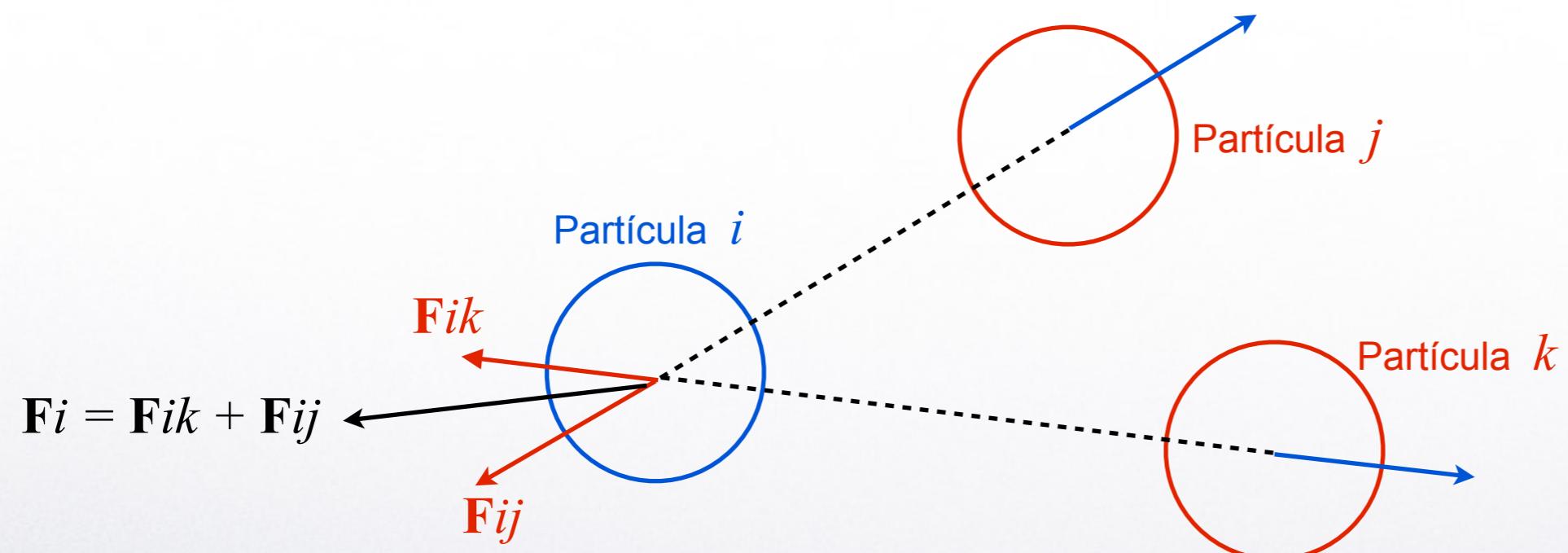
Cuando es útil el enfoque de simulación “dirigida por paso temporal”?

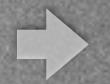
- Partículas en contacto la mayor parte del tiempo:
 - O bien interacciones largo alcance.
 - O bien de corto alcance pero con alta densidad.
- Tiempo de vuelo (entre choques) << duración del choque.



Dinámica Molecular

Interacciones de a pares





Dinámica Molecular

Desarrollo de Taylor



Dinámica Molecular

Desarrollo de Taylor

$$f(a) + \frac{f'(a)}{1!}(x - a) + \frac{f''(a)}{2!}(x - a)^2 + \frac{f'''(a)}{3!}(x - a)^3 + \dots$$

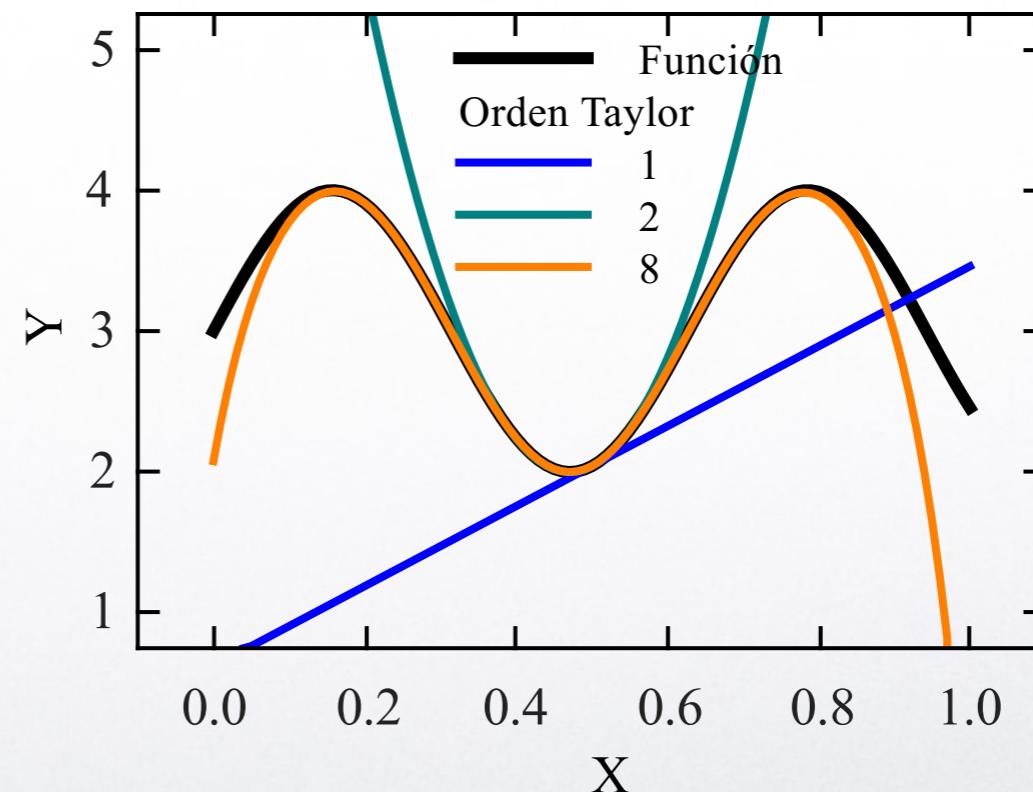
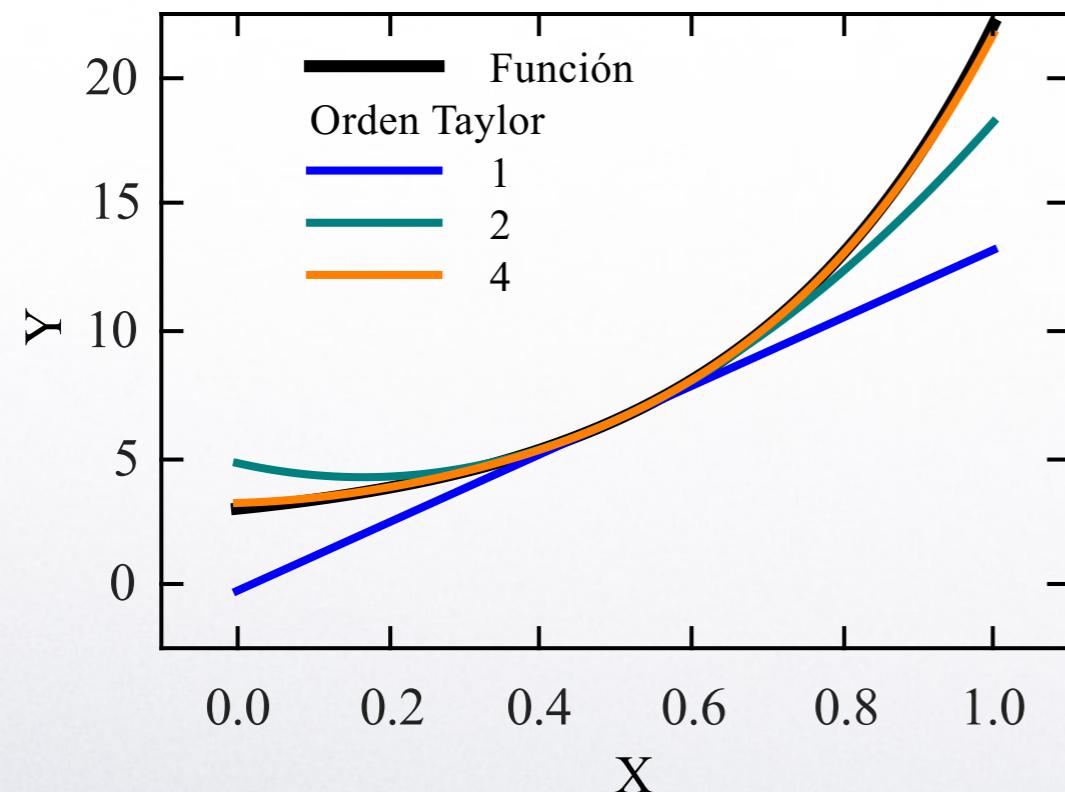
$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x - a)^n$$



Dinámica Molecular

Desarrollo de Taylor

$$\sum_{n=0}^{\infty} \frac{f^{(n)}(a)}{n!} (x - a)^n$$





Dinámica Molecular

Algoritmos Tipo Verlet



Dinámica Molecular

Algoritmos Tipo Verlet

Se puede discretizar las ecuaciones de movimiento por su desarrollo de Taylor:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{f}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \ddot{\mathbf{v}}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \dddot{\mathbf{v}}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4).$$



Dinámica Molecular

Algoritmo de Euler

El más simple y menos preciso

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{f}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^2)$$



Dinámica Molecular

Algoritmo de Euler Modificado

Se usa la velocidad actualizada en vez de la del paso anterior.

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{f}_i(t)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t + \Delta t) + \Delta t^2 \mathbf{f}_i(t) / 2m_i$$



Dinámica Molecular

Algoritmo de Verlet

Considero el desarrollo de Taylor para Δt y $-\Delta t$:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

+

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

⇒

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{f}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$



Dinámica Molecular

Algoritmo de Verlet

- Notar que usando el algoritmo de Verlet no es necesario computar las velocidades para obtener las trayectorias.
- Sin embargo las velocidades son necesarias si se quiere calcular, por ejemplo, la energía cinética del sistema.
- Para el primer paso es necesario estimar las posiciones y velocidades anteriores lo cual puede hacerse con Euler evaluado en $-\Delta t$.



Dinámica Molecular

Algoritmo de Verlet

Considero el desarrollo de Taylor para Δt y $-\Delta t$:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) + \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

—

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{f}_i(t) - \frac{\Delta t^3}{3!} \ddot{\mathbf{r}}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^4)$$

\Rightarrow

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^3)$$



Dinámica Molecular

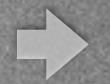
Variaciones del Algoritmo de Verlet: “Leap-Frog”

$$\mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \mathbf{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{f}_i(t),$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2}).$$

La velocidad actual puede calcularse como:

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{v}_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + \mathbf{v}_i(t + \frac{\Delta t}{2})}{2}.$$



Dinámica Molecular

Variaciones del Algoritmo de Verlet: “Velocity-Verlet”

Provee posiciones y velocidades en el mismo paso temporal

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{m_i} \mathbf{f}_i(t) + \mathcal{O}(\Delta t^3),$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} (\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \Delta t)) + \mathcal{O}(\Delta t^2).$$

Paso intermedio 1) $\mathbf{v}(t + \Delta t/2) = \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t)(\Delta t/2)$

Paso intermedio 2) $\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \Delta t/2) + \mathbf{a}(t + \Delta t)(\Delta t/2)$

Esta variante es muy estable y preserva los volúmenes en el espacio de fases (es un “symplectic integrator”).

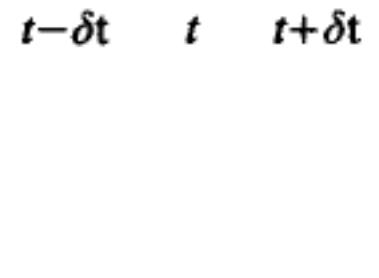
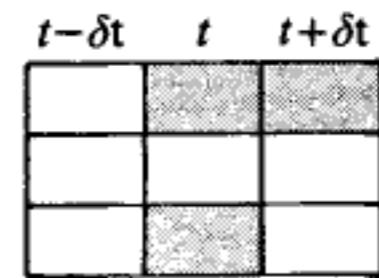
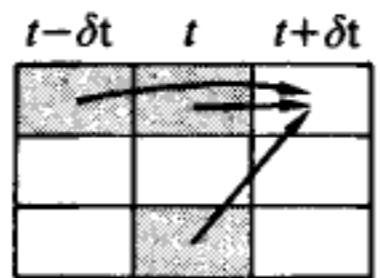
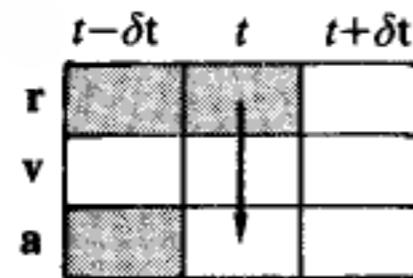


Dinámica Molecular

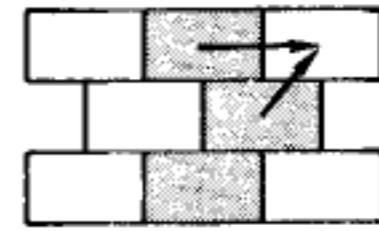
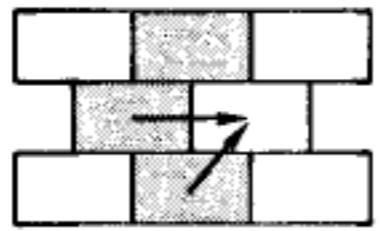
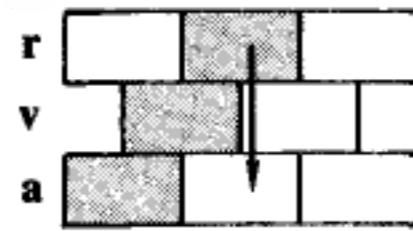
Algoritmos Tipo Verlet

Esquema de integración de las 3 variantes presentadas

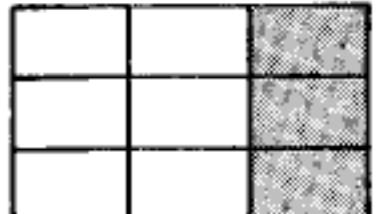
Verlet Original



“Leap-frog”



“Velocity-Verlet”





Dinámica Molecular

Algoritmos Tipo Verlet

Algoritmo de Beeman

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)(\Delta t) + \frac{2}{3}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}\mathbf{a}(t - \Delta t)\Delta t^2$$

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{3}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t + \frac{5}{6}\mathbf{a}(t)\Delta t - \frac{1}{6}\mathbf{a}(t - \Delta t)\Delta t$$



Dinámica Molecular

Algoritmos Tipo Verlet

Algoritmo de Beeman para fuerzas que dependen de la velocidad

Beeman's algorithm [1] is a method for numerically integrating ordinary differential equations, generally position and velocity, which is closely related to Verlet integration.

In its standard form, it produces the same trajectories as the Verlet algorithm, but the velocities are more accurate:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \left(\frac{2}{3}a(t) - \frac{1}{6}a(t - \Delta t) \right) \Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \left(\frac{1}{3}a(t + \Delta t) + \frac{5}{6}a(t) - \frac{1}{6}a(t - \Delta t) \right) \Delta t + O(\Delta t^3)$$

where x is the position, v is the velocity, a is the acceleration, t is time, and Δt is the time-step.

A predictor-corrector variant is useful when the forces are velocity-dependent:

$$x(t + \Delta t) = x(t) + v(t)\Delta t + \frac{2}{3}a(t)\Delta t^2 - \frac{1}{6}a(t - \Delta t)\Delta t^2 + O(\Delta t^4).$$

The velocities at time $t = t + \Delta t$ are then calculated from the positions.

$$v(t + \Delta t)_{(\text{predicted})} = v(t) + \frac{3}{2}a(t)\Delta t - \frac{1}{2}a(t - \Delta t)\Delta t + O(\Delta t^3)$$

The accelerations at time $t = t + \Delta t$ are then calculated from the positions and predicted velocities.

$$v(t + \Delta t)_{(\text{corrected})} = v(t) + \frac{1}{3}a(t + \Delta t)\Delta t + \frac{5}{6}a(t)\Delta t - \frac{1}{6}a(t - \Delta t)\Delta t + O(\Delta t^3)$$



Dinámica Molecular

Algoritmos Tipo Predictor-Corrector



Dinámica Molecular

Algoritmos Tipo Predictor-Corrector

Estos métodos tienen 3 pasos: Predicción, evaluación y corrección. En particular si se tienen la posición $\mathbf{r}_i(t)$ y la velocidad $\mathbf{v}_i(t)$ los pasos son:

- 1- Predecir la posición $\mathbf{r}_i(t+\Delta t)$ y velocidad $\mathbf{v}_i(t+\Delta t)$ en el paso siguiente.
- 2- Evaluar las Fuerzas $\mathbf{f}_i(t+\Delta t)$ usando las predicciones hechas en 1.
- 3- Corregir las predicciones usando una combinación de los valores previos y los predichos.

Veamos un ejemplo...



Dinámica Molecular

Algoritmo Euler Predictor-Corrector

1) Predecir :

$$\mathbf{v}_i^p(t+\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t)\Delta t$$
$$\mathbf{r}_i^p(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t$$

2) Evaluar :

$$\mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i^p, \mathbf{v}_i^p) \Rightarrow \mathbf{a}_i(t+\Delta t)$$

3) Corregir :

$$\mathbf{v}_i(t+\Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{a}_i(t+\Delta t)\Delta t$$
$$\mathbf{r}_i(t+\Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t+\Delta t)\Delta t$$



Dinámica Molecular

Algoritmo Gear Predictor-Corrector



Dinámica Molecular

Algoritmo Gear Predictor-Corrector

1) Predecir:

$$\text{notación: } \mathbf{r}_q = \frac{d^q \mathbf{r}}{dt^q}$$

$$\mathbf{r}^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{r}_1(t)(\Delta t) + \mathbf{r}_2(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!} + \mathbf{r}_3(t) \frac{(\Delta t)^3}{3!} + \mathbf{r}_4(t) \frac{(\Delta t)^4}{4!} + \mathbf{r}_5(t) \frac{(\Delta t)^5}{5!}$$

$$\mathbf{r}_1^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_1(t) + \mathbf{r}_2(t)(\Delta t) + \mathbf{r}_3(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!} + \mathbf{r}_4(t) \frac{(\Delta t)^3}{3!} + \mathbf{r}_5(t) \frac{(\Delta t)^4}{4!}$$

$$\mathbf{r}_2^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_2(t) + \mathbf{r}_3(t)(\Delta t) + \mathbf{r}_4(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!} + \mathbf{r}_5(t) \frac{(\Delta t)^3}{3!}$$

$$\mathbf{r}_3^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_3(t) + \mathbf{r}_4(t)(\Delta t) + \mathbf{r}_5(t) \frac{(\Delta t)^2}{2!}$$

$$\mathbf{r}_4^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_4(t) + \mathbf{r}_5(t)(\Delta t)$$

$$\mathbf{r}_5^p(t + \Delta t) = \mathbf{r}_5(t)$$



Dinámica Molecular

Algoritmo Gear Predictor-Corrector

2) Evaluar:

Evalúo la Fuerza($t+\Delta t$) con las variables predichas y obtengo la aceleración $\mathbf{a}(t+\Delta t)$, luego defino:

$$\Delta \mathbf{a} = \Delta \mathbf{r}_2 = \mathbf{a}(t+\Delta t) - \mathbf{a}^p(t+\Delta t) = \mathbf{r}_2(t+\Delta t) - \mathbf{r}_2^p(t+\Delta t)$$

$$\Delta \mathbf{R2} = \frac{\Delta \mathbf{a}(\Delta t)^2}{2!}$$



Dinámica Molecular

Algoritmo Gear Predictor-Corrector

3) Obtengo las variables corregidas: \mathbf{r}_q^c

$$\text{notación: } \mathbf{r}_q = \frac{d^q \mathbf{r}}{dt^q}$$

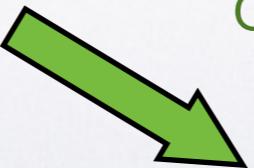
$$\mathbf{r}^c = \mathbf{r}^p + \alpha_0 \Delta \mathbf{R2}$$

$$\mathbf{r}_1^c = \mathbf{r}_1^p + \alpha_1 \Delta \mathbf{R2} / (\Delta t)$$

....

$$\mathbf{r}_q^c \frac{(\Delta t)^q}{q!} = \mathbf{r}_q^p \frac{(\Delta t)^q}{q!} + \alpha_q \Delta \mathbf{R2}$$

O despejando:



$$\mathbf{r}_q^c = \mathbf{r}_q^p + \alpha_q \Delta \mathbf{R2} \frac{q!}{(\Delta t)^q}$$



Dinámica Molecular

Algoritmo Gear Predictor-Corrector

Los α_q son los coeficientes del predictor Gear. Para el caso $\mathbf{r}_2 = f(\mathbf{r})$, i.e.: las fuerzas solo dependen de las posiciones.

Orden	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
2	0	1	1			
3	1/6	5/6	1	1/3		
4	19/120	3/4	1	1/2	1/12	
5	3/20	251/360	1	11/18	1/6	1/60



Dinámica Molecular

Algoritmo Gear Predictor-Corrector

Los α_q son los coeficientes del predictor Gear. Para el caso $\mathbf{r}_2 = f(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)$, i.e.: las fuerzas dependen de las posiciones y las velocidades.

Orden	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
2	0	1	1			
3	1/6	5/6	1	1/3		
4	19/90	3/4	1	1/2	1/12	
5	3/16	251/360	1	11/18	1/6	1/60



Dinámica Molecular

Algoritmo Gear Predictor-Corrector

El primer paso de integración.

Las derivadas de la posición de orden mayores a 2 se obtienen derivando la expresión de la Fuerza. Por ejemplo en el caso de 1 partícula con fuerza elástica $\mathbf{F} = m \mathbf{r}_2 = -k (\mathbf{r} - \mathbf{r}^0)$ serán (S.E.U.O.):

$$\mathbf{r}_2 = -k/m (\mathbf{r} - \mathbf{r}^0)$$

$$\mathbf{r}_3 = -k/m \mathbf{r}_1 ;$$

$$\mathbf{r}_4 = -k/m \mathbf{r}_2 = (k/m)^2 (\mathbf{r} - \mathbf{r}^0);$$

$$\mathbf{r}_5 = -k/m \mathbf{r}_3 = (k/m)^2 \mathbf{r}_1$$

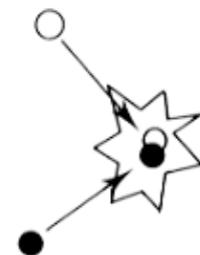


Dinámica Molecular

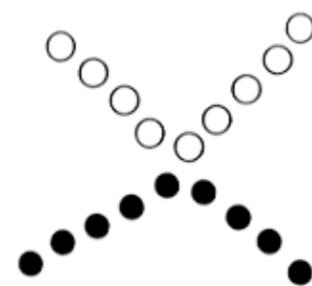
Elección del paso temporal



Demasiado corto. Simulación innecesariamente lenta.



Demasiado largo. Errores por las aproximaciones.
Explosiones!



Justo. Errores aceptables y máxima velocidad.



Dinámica Molecular

Elección del paso temporal

Diferenciar entre:

Paso Δt de la simulación

Paso Δt_2 para guardar el estado del sistema

$$\Delta t_2 = k \Delta t, \quad \text{con } k \in \mathbb{N}$$

Ejemplo:

$$t = \sum \Delta t \quad (\text{El tiempo total})$$

if $(t / \Delta t_2) = \text{round}(t / \Delta t_2)$

guardo estado sistema.

end



Dinámica Molecular

Verificación del Error



Dinámica Molecular

Verificación del Error

- Caso simple. Comparar con la solución analítica.
- Caso realista. Conservación de la Energía para todo el sistema:
$$E_{\text{cinética}} + E_{\text{potencial}} = \text{Cte.}$$
- Repetir simulaciones con dt cada vez menores hasta que los resultados cambien menos que un dado error.



Dinámica Molecular

Casos de Estudio



Dinámica Molecular

Casos de Estudio

Sólo una partícula. Comparar con la solución analítica.

1) Oscilador Amortiguado

Parámetros

$$m = 70 \text{ kg}; \quad k = 10^4 \text{ N/m}; \\ \gamma = 100 \text{ kg/s}; \quad t_f = 5 \text{ s}$$

$$f = ma = mr_2 = -kr - \gamma r_1$$

Solución

Condiciones Iniciales

$$r(t=0) = 1 \text{ m}; \\ v(t=0) = -\gamma/(2m) \text{ m/s};$$

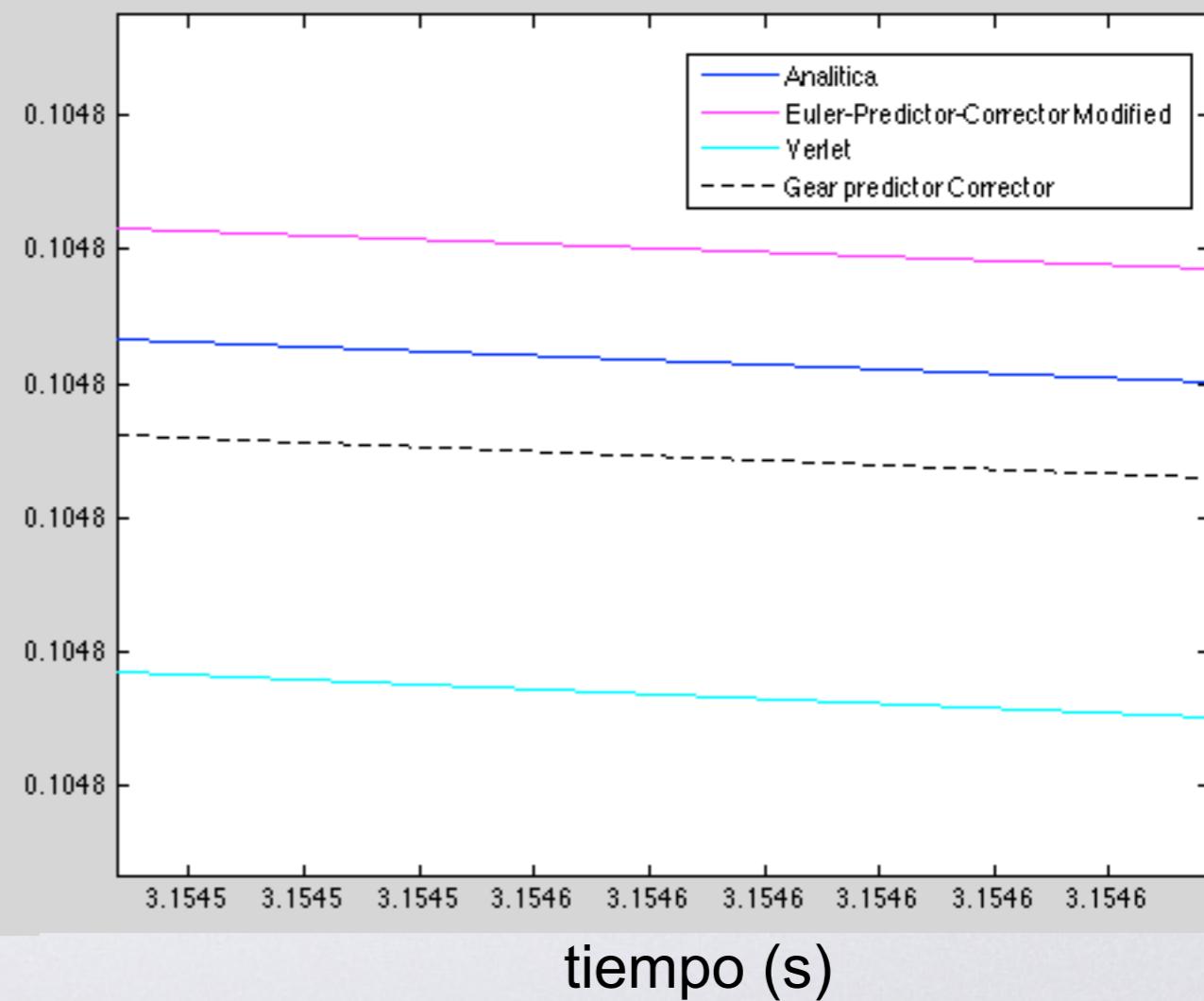
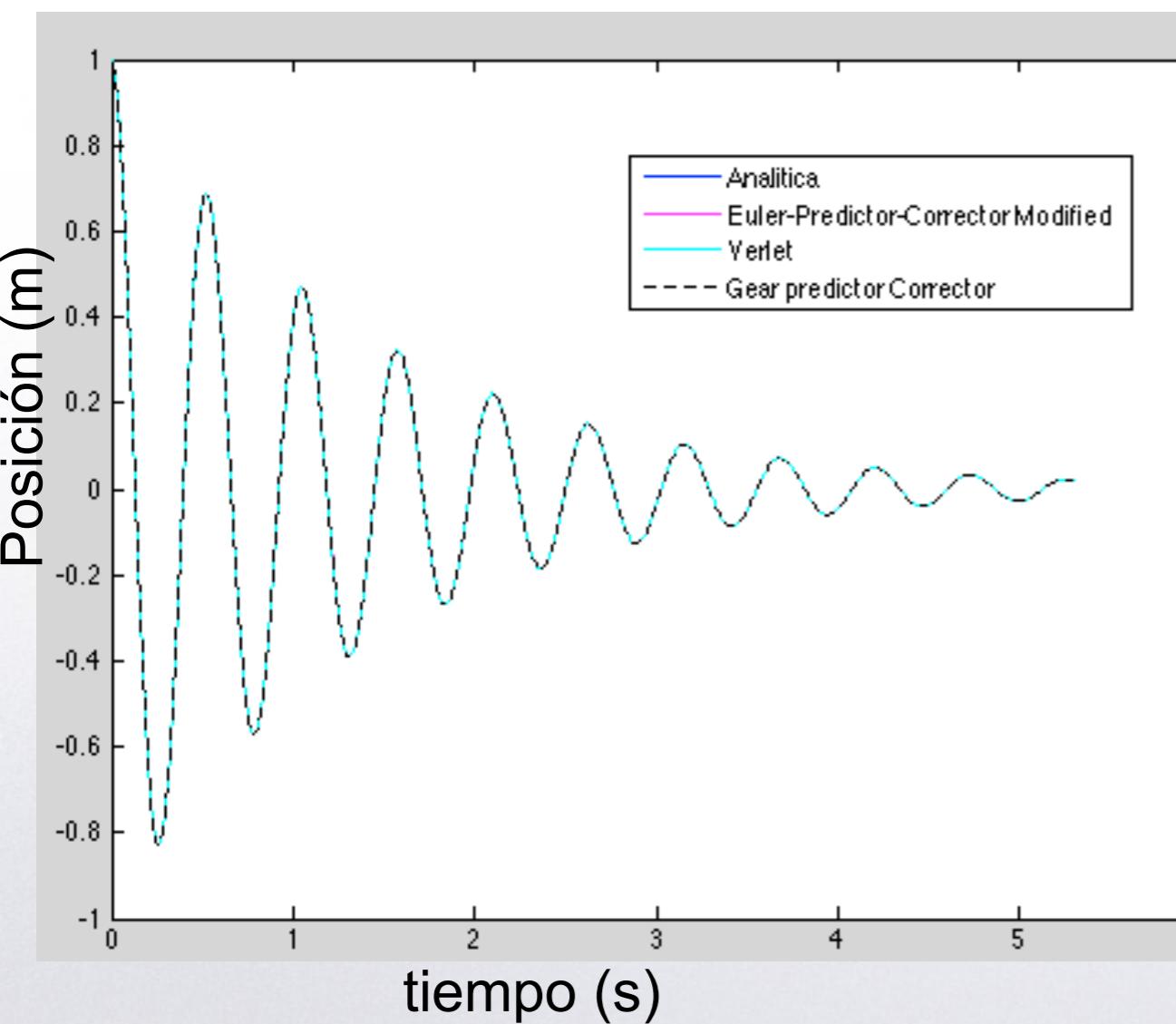
$$r = \exp\left(-\left(\frac{\gamma}{2m}\right)t\right) \cos\left(\left(\frac{k}{m} - \frac{\gamma^2}{4m^2}\right)^{0.5} t\right)$$



Dinámica Molecular

Casos de Estudio

1) Oscilador Amortiguado



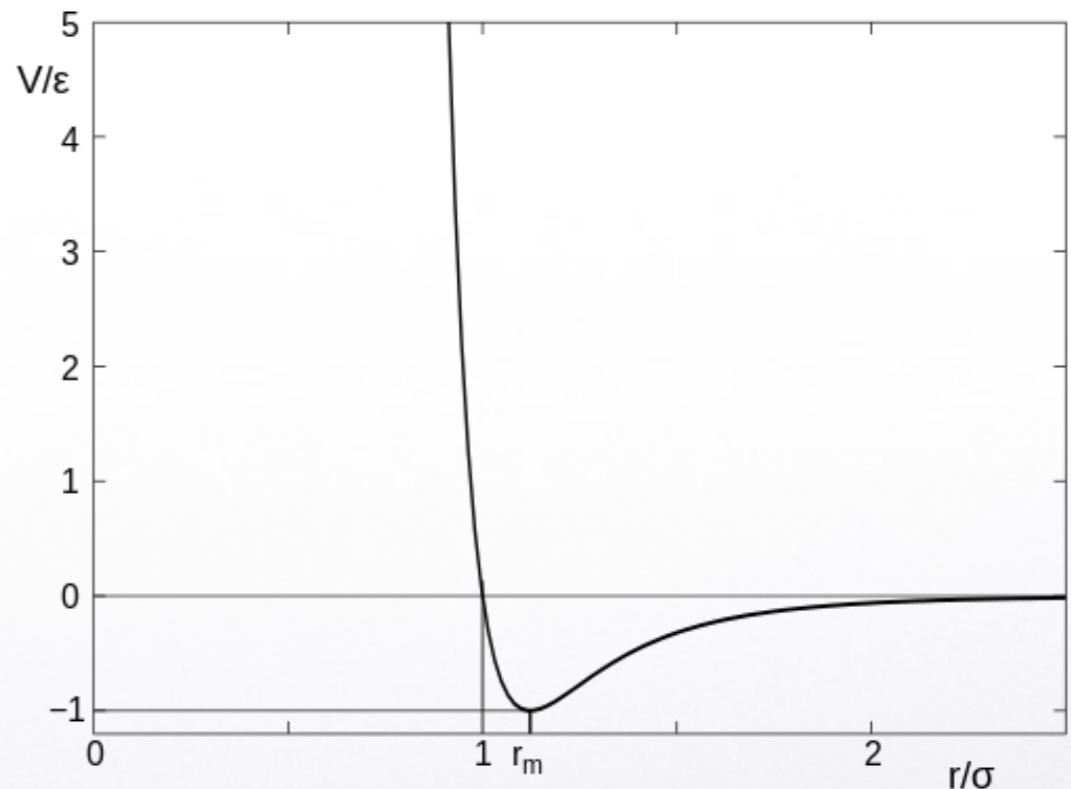
Dinámica Molecular

Casos de Estudio

2) Gas de Lennard-Jones

El potencial LJ 12-6

$$V_{LJ} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = \epsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right]$$



Donde:

ϵ es la profundidad del pozo.

r es la distancia entre partículas.

σ es la distancia a la cual el potencial se hace cero

r_m es la distancia a la cual se encuentra el mínimo ($r_m = 2^{1/6} \sigma$).



Dinámica Molecular

Casos de Estudio

2) Gas de Lennard-Jones

La Fuerza LJ 12-6

$$\begin{aligned} F(r) &= -V'(r) \\ &= -\epsilon \left[-\frac{12}{r_m} \left(\frac{r_m}{r} \right)^{13} + \frac{12}{r_m} \left(\frac{r_m}{r} \right)^7 \right] \\ &= \frac{12\epsilon}{r_m} \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{13} - \left(\frac{r_m}{r} \right)^7 \right] \end{aligned}$$



Dinámica Molecular

Casos de Estudio

2) Gas de Lennard-Jones

Ejemplo Moléculas de Agua

$$\sigma = 0.32 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\epsilon = 1.08 \times 10^{-21} \text{ J}$$



Dinámica Molecular

Casos de Estudio

2) Gas de Lennard-Jones (Ejercicio Opcional)

a) Simular la evolución de 1000 moléculas de H_2O en una caja de 50x50 nm, usando los siguientes integradores:

- Predictor Corrector Gear de orden 5.
- Beeman.
- Euler Predictor corrector modificado.

b) Calcular durante la evolución, la energía total del sistema (cinética + potencial) y compararla para los distintos métodos de integración.
¿ Cual es el mejor para este sistema ?



Dinámica Molecular

Casos de Estudio

3) Sistema Gravitatorio

Fuerza de Gravedad

$$\mathbf{F}_{ij} = G \frac{m_i m_j}{r_{ij}^2} \mathbf{e}_{ij}$$

Energía Potencial

$$E_{ij}^{pot} = -G \frac{m_i m_j}{r_{ij}}$$

Donde:

m es la masa de cada partícula

r_{ij} es la distancia entre las partícula i y la j .

G es la constante universal de gravitación

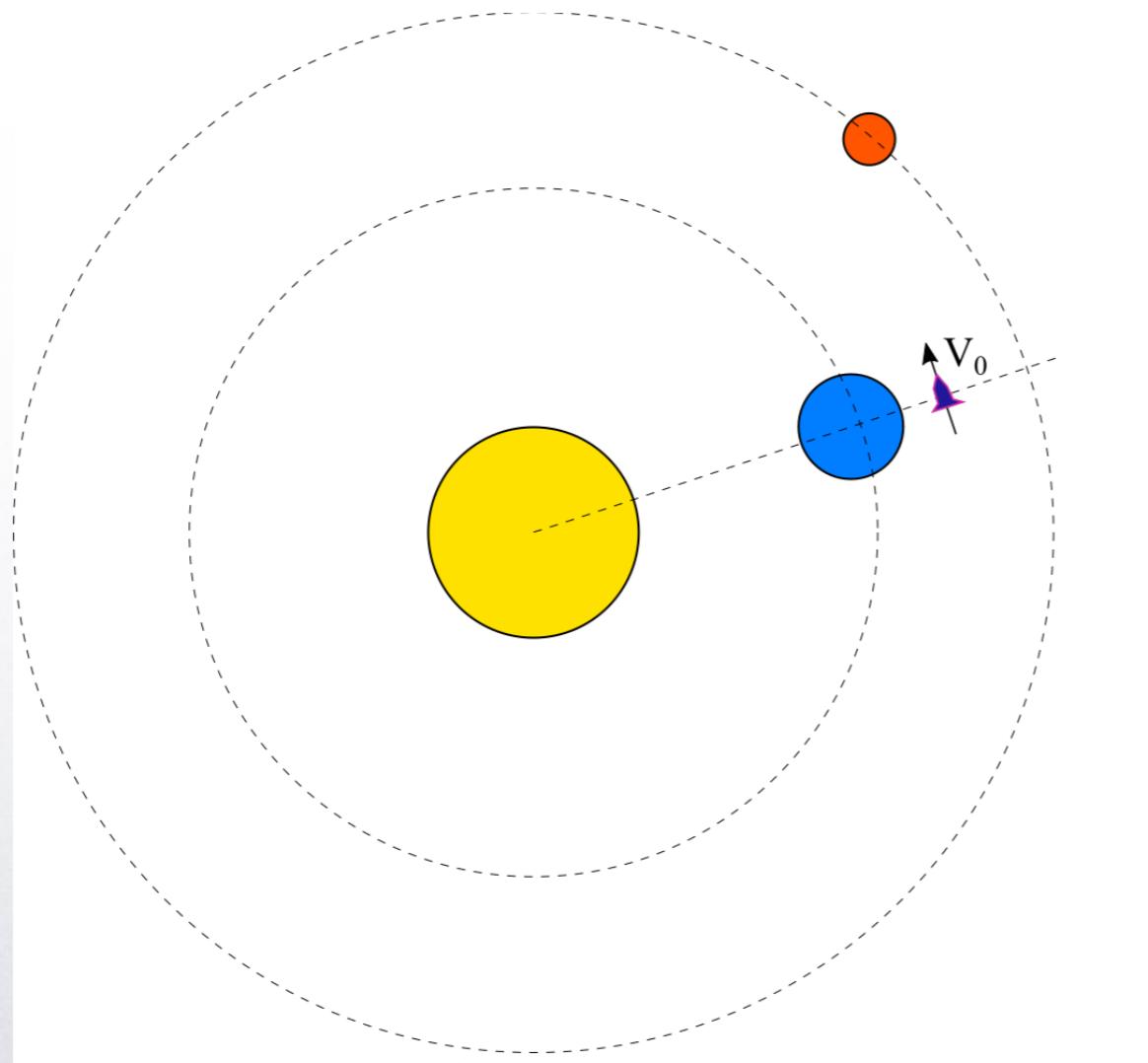
$$G = 6,693 \cdot 10^{-11} \frac{\text{m}^3}{\text{kg} \cdot \text{s}^2}$$



Dinámica Molecular

Casos de Estudio

3) Sistema Gravitatorio: Viaje a Marte





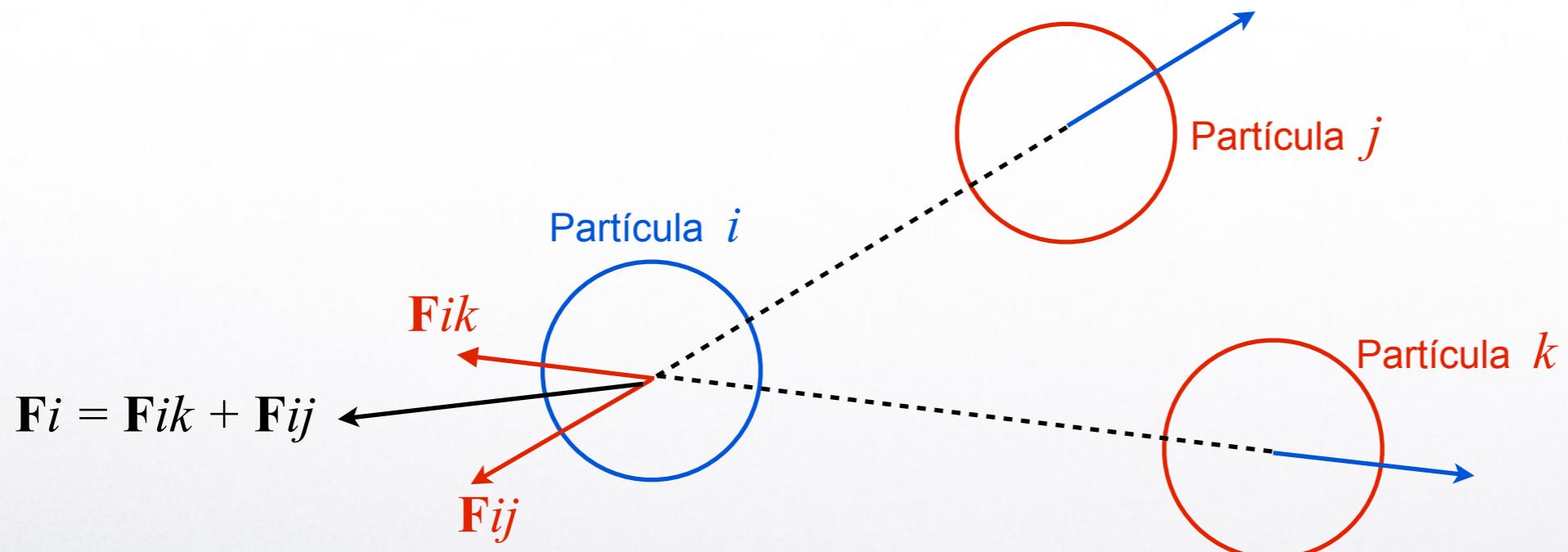
Dinámica Molecular

Suma de Fuerzas



Dinámica Molecular

Suma de Fuerzas





Dinámica Molecular

Suma de Fuerzas

Antes de sumar Fuerzas, para cada partícula, conviene proyectar las Fzas. normal y tangencial (generadas por cada una de las demás partículas en contacto) en las componentes cartesianas (x, y)

$$\mathbf{F}_x = F_N \mathbf{e}^n_x$$

$$\mathbf{F}_y = F_N \mathbf{e}^n_y$$

Donde:

$$\mathbf{e}^n_x = (x_j - x_i) / |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$$

$$\mathbf{e}^n_y = (y_j - y_i) / |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$$



Dinámica Molecular

Suma de Fuerzas

Finalmente la fuerza sobre cada partícula i debido la interacción con las demás partículas (j) resulta:

$$\mathbf{F}_i^{Tot} = \boxed{\quad} \sum_j \mathbf{F}_{Nij} +$$

$$F_{i\ x}^{Tot} = \sum_j F_{Nij} e_x^n_{\ ij}$$

$$F_{i\ y}^{Tot} = \boxed{\quad} \sum_j F_{Nij} e_y^n_{\ ij}$$